
Dispersionen steifkettiger, konjugierter Polymere, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung elektronischer Bauelemente

5

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft Dispersionen steifkettiger, konjugierter Polymere, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung elektronischer Bauelemente.

- 10 Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung verarbeitungsfähiger Dispersionen solcher Polymere, deren Teilchengröße im Nanometerbereich liegt und die in elektronischen Bauelementen, wie z.B. Feldeffekttransistoren, organischen Leuchtdioden oder photovoltaischen Zellen, als aktive Materialien verwendet werden können.

Hintergrund der Erfindung

- 15 Steifkettige, konjugierte Polymere sind insbesondere wegen ihrer halbleitenden Eigenschaften als aktive Materialien für elektronische Bauelemente von Interesse. Dazu zählen unter anderen aromatische heterocyclische Leiterpolymere, wie z.B. Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL); Polychinoline, Polybenzthiazole, Polybenzimidazole, Polyheterodiazole.
- 20 Solche Polymere, die im Idealfall Stäbchengestalt aufweisen, sind normalerweise in üblichen organischen Lösemitteln, wie auch in Wasser und in wässrigen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen, vollkommen unlöslich. Trotz ihrer interessanten mechanischen und elektrischen Eigenschaften, die sich aus der nahezu parallelen Anordnung der stäbchenförmigen, konjugierten Moleküle im Festkörper ableiten, wie ihrer hohen
- 25 Thermostabilität, guten mechanischen Festigkeit und ihres halbleitenden Charakters, konnten sich diese bisher für technisch relevante Produkte nicht durchsetzen. Der Grund kann darin gesehen werden, dass sie nur in konzentrierten Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, Methansulfonsäure, oder auch durch Komplexierung mit Lewis-Säuren

(Nitroalkan/Lewis-Säure-Gemische; S. A. Jenekhe, P. O. Johnson, *Macromolecules* 1990, 23, 4419 – 4429) ausreichend löslich sind und eine Verarbeitung aus diesen Lösungen technisch nicht praktikabel ist.

Es ist jedoch zu erwarten, dass diese steifkettigen, konjugierten Polymere aufgrund ihrer stäbchenförmigen Anordnung und ihrer halbleitenden Eigenschaften im Festkörper interessante elektronische Eigenschaften zeigen.

Stand der Technik

Kürzlich publizierten Jenekhe et al. Ergebnisse zu einem Dünn-Schicht-Transistor, der als aktive Schicht das Leiterpolymer Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL) enthielt (A. Babel, S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.* 2002, 14, 371-374). Es konnte nachgewiesen werden, dass es mit diesem Material möglich ist, erstmalig einen n-halbleitenden Polymertransistor mit Elektronenbeweglichkeiten bis zu $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ herzustellen. Dieses ließ sich jedoch nur durch ein sehr aufwendiges, technisch wenig praktikables Schichtbildungsverfahren realisieren. Dabei wurde das steifkettige BBL in Methansulfonsäure gelöst, um daraus mittels Spin-coating dünne Schichten herzustellen. Erst durch komplizierte Waschvorgänge (Behandlung mit 10%-iger Triethylamin-Lösung in Ethanol, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 60°C) lässt sich dann die erhaltene aktive Schicht verwenden. Im Labormaßstab ist diese Vorgehensweise noch praktikabel, nicht jedoch für technische Verfahren.

Eine Löslichkeit der oben beschriebenen steifkettigen, konjugierten Polymere in üblichen organischen Lösemitteln, wie Chloroform, Toluol, Xylen u.a., kann ggf. zwar durch laterale Substitution mit z.B. Alkyl-, Alkoxy- oder Dialkylaminogruppen erreicht werden. Dafür ist jedoch in der überwiegenden Zahl der Polymersynthesen ein deutlich höherer Syntheseaufwand erforderlich. In vielen Fällen ist die Substitution auch nur eingeschränkt möglich (z.B. im Fall von BBL). Außerdem können laterale Substitutionen die elektronischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Das Löslichmachen eines steifkettigen, konjugierten Polymers durch Einführung lateraler Substituenten in die Polymerstruktur stellt deshalb in der Regel keinen praktikablen oder vorteilhaften Weg zur Herstellung verarbeitungsfähiger Lösungen oder Dispersionen dieser Materialien dar.

Zusammenfassung der Erfindung

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren bereitzustellen, durch das steifkettige, konjugierte Polymere, die in organischen Lösemitteln unlöslich sind, in eine Form überführt werden können, in der sie praktisch verarbeitbar sind und die sich insbesondere zur Herstellung dünner Filme dieser Polymere eignet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion eines steifkettigen, konjugierten, in organischen Lösemitteln unlöslichen Polymers in einem wässrigen oder organischen oder wässrig-organischen Dispersionsmedium, umfassend die Stufen: (a) Herstellen einer Lösung des Polymers in einer starken Säure oder in einem flüssigen Gemisch, das eine Lewis-Säure enthält; und (b) Einbringen der in der Stufe a) hergestellten Lösung in eine wässrige Tensid-Lösung, so dass eine Dispersion des Polymers entsteht.

Erfindungsgemäß wird dadurch eine Dispersion eines steifkettigen, konjugierten, in organischen Lösemitteln unlöslichen Polymers in einem wässrigen oder organischen oder wässrig-organischen Dispersionsmedium bereitgestellt, wobei die Größe der dispergierten Polymerteilchen im Bereich von 10 bis 800 nm liegt.

Des Weiteren umfasst die Erfindung die Verwendung einer solchen Dispersion zur Herstellung eines dünnen Films eines steifkettigen, konjugierten Polymers und zur Herstellung eines elektronischen Bauelements.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 zeigt eine rasterelektronische Aufnahme eines dünnen Films aus BBL-Teilchen auf Al (BBL-Teilchen in 0,1%-iger Tensid/Wasserlösung, Feststoffgehalt 1%).

Fig. 2 zeigt eine rasterelektronische Aufnahme eines dünnen Films aus BBL-Teilchen auf Al (BBL-Teilchen in 1%-iger Tensid/Wasserlösung, Feststoffgehalt 1%).

Fig. 3 zeigt eine rasterelektronische Aufnahme eines dünnen Films aus BBL-Teilchen auf Al (BBL-Teilchen in 0,1%-iger Tensid/THF-Lösung, Feststoffgehalt 1%).

Fig. 4 zeigt eine Aufnahme eines Films wie in Fig. 3 gezeigt in vergrößerter Darstellung.

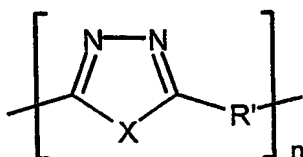
Fig. 5 zeigt die Kennlinien eines organischen Feldeffekttransistors (OFET), der unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Dispersion von Poly(benzobisimidazobenzophenanthrolin) (BBL)-Teilchen hergestellt wurde.

Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

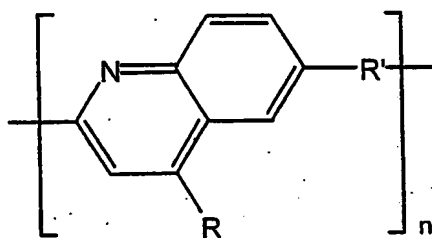
- 5 Bei den in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymeren handelt es sich um steifkettige, konjugierte Polymere, die in organischen Lösemitteln, insbesondere in üblichen organischen Lösemitteln, wie Chloroform, Toluol oder Xylen, unlöslich sind.

Zu den in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren steifkettigen, konjugierten Polymeren gehören insbesondere aromatische heterocyclische Leiterpolymere, Poly-
 0 chinoline, Polybenzthiazole, Polybenzimidazole, Polyheterodiazole und Gemische davon.

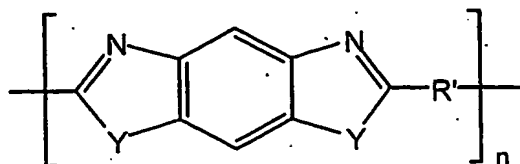
Die Strukturformeln typischer Polyheterodiazole (Formel (I)), Polychinoline (Formel (II)) und Polybenzthiazole bzw. Polybenzimidazole (Formel (III)) sind nachfolgend dargestellt:



(I)



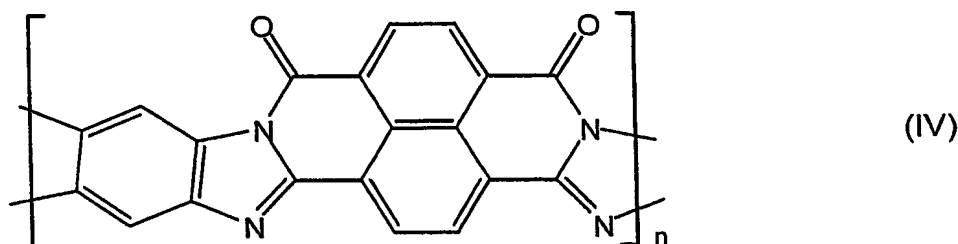
(II)



(III)

Darin steht R' jeweils für einen zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen Rest; R für eine Aryl- oder Alkylgruppe; X für N-Alkyl, N-Aryl, O, S oder SO₂; und Y unabhängig für N-H, N-Alkyl, N-Aryl, O oder S.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Disper-
sionen von Poly(benzobisimidazbenzo-phenanthrolin) (BBL), dessen Struktur in der
Formel (IV) gezeigt ist.



Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere besitzen bei Raumtemperatur typischerweise intrinsische Viskositäten in Methansulfonsäure von 1,3 bis 6 dl/g, bevorzugt 1,5 bis 3 dl/g.

Das Dispersionsmedium der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen ist ein wässriges oder organisches oder wässrig-organisches Dispersionsmedium. Demnach besteht das Dispersionsmedium im Wesentlichen aus Wasser oder einem organischen Lösemittel, wie z.B. Chloroform, Toluol, Xylen, Tetrahydrofuran (THF) oder Cyclohexanol. Das Dispersionsmedium kann auch aus einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel bestehen. Insbesondere ist das Dispersionsmedium im Wesentlichen frei von Substanzen, die die Verarbeitung der Dispersion, insbesondere im technischen Maßstab, wesentlich erschweren. Zu solchen Substanzen gehören insbesondere starke Säuren, stark korrosive Substanzen oder stark toxische Substanzen. Demgemäß sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen insbesondere in üblichen Verfahren zur Herstellung dünner Polymerfilme verarbeitbar.

In der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polymer in einer starken Säure oder in einem flüssigen Gemisch, das eine Lewis-Säure enthält, gelöst. Die starke Säure ist bevorzugt Methansulfonsäure oder konzentrierte Schwefelsäure oder ein Gemisch davon. Das Gemisch, das eine Lewis-Säure enthält, ist bevorzugt ein Ge-

misch einer Lewis-Säure mit einem Nitroalkan oder einem Nitroaromaten, wie Nitromethan oder Nitrobenzol. Die Lewis-Säure ist bevorzugt GaCl , AlCl_3 , FeCl_3 , oder SbCl_3 . Der Gehalt der Lewis-Säure in dem Gemisch beträgt bevorzugt 30 bis 90 Gew.-%.

Die Konzentration des Polymers in der in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Lösung beträgt typischerweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%.

In der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in der ersten Stufe hergestellte Lösung in eine wässrige Tensidlösung eingebracht. Dies geschieht so, dass das Polymer dabei eine Dispersion bildet. Zur Bildung einer stabilen Dispersion wird das Einbringen der Lösung des Polymers in die wässrige Tensidlösung bevorzugt unter Einwirkung von Ultraschall durchgeführt. Hierzu eignen sich insbesondere handelsübliche Ultraschallhomogenisatoren.

Als Tenside eignen sich Ethoxylate und Polyethylenglykole und insbesondere Fettamin-Oxethylate. Diese sind grundsätzlich basischer Natur.

Die in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Dispersion des steifkettigen, konjugierten Polymers enthält das in der ersten Stufe eingesetzte Lösemit-
tel (starke Säure oder flüssiges Gemisch, das eine Lewis-Säure enthält) nur noch in stark verdünnter Form. Dennoch wird grundsätzlich bevorzugt, anschließend noch folgende Stufen durchzuführen: Abtrennen des dispersen Polymers von der flüssigen Phase der in der zweiten Stufe erhaltenen Dispersion; Waschen des abgetrennten Polymers und Redispergieren des gewaschenen Polymers in einer wässrigen oder organischen Tensidlösung.

Das Abtrennen des dispersen Polymers kann insbesondere durch Zentrifugieren und Abdekantieren der überstehenden Lösung erfolgen. Das abgetrennte Polymer (Zentrifugat) kann dann in Wasser wiederaufgenommen werden, um es zu waschen. Dieser Vorgang (Zentrifugieren und Wiederaufnehmen in Wasser) wird bevorzugt so lange wiederholt, bis der pH-Wert der überstehenden Lösung neutral ist.

Nach dem Waschen wird das disperse Polymer in einer wässrigen oder organischen Tensidlösung redispergiert. Auch dieses Redispergieren erfolgt bevorzugt unter Einwirkung von Ultraschall. Als Dispersionsmedium eignet sich insbesondere eine Lösung

eines der voranstehend erwähnten Tenside in Wasser oder in einem organischen Lösemittel, wie Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran oder Cyklohexanon, oder in einem Gemisch aus Wasser und einem in Wasser löslichen organischen Lösemittel, wie Tetrahydrofuran. Die Konzentration der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Tensidlösungen beträgt bevorzugt jeweils 0,01 bis 5 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Dispersion eines steifkettigen, konjugierten, in organischen Lösemitteln unlöslichen Polymers in einem wässrigen oder organischen oder wässrig-organischen Dispersionsmedium bereitgestellt, wobei die Größe der dispergierten Polymerteilchen im Bereich von 10 bis 800 nm, bevorzugt 10 bis 100 nm, liegt. Das Dispersionsmedium besteht dabei, abgesehen von darin enthaltenen Tensiden, im Wesentlichen aus Wasser oder einem organischen Lösemittel, wie z.B. Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran oder Cyklohexanon, oder aus einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel, wie z.B. Tetrahydrofuran. Insbesondere ist das Dispersionsmedium der erfindungsgemäßen Dispersionen frei von Substanzen, die die technische Verarbeitung der Dispersion zur Herstellung dünner Filme steifkettiger, konjugierter Polymere wesentlich erschweren, wie z.B. starke Säuren.

Die erfindungsgemäßen stabilen Dispersionen eignen sich demgemäß insbesondere zur Herstellung dünner Schichten durch Drop-casting oder Spin-coating Prozesse. Solche dünnen Schichten können insbesondere als aktive Ladungsträgerschichten in elektronischen Bauelementen, wie z.B. Feldeffekttransistoren, organischen Leuchtdioden oder photovoltaischen Zellen, eingesetzt werden.

Beispiele

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Herstellungs- und Anwendungsbeispielen näher erläutert. Die Synthese des dabei eingesetzten Leiterpolymeren Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL) mit entsprechendem Endcapping erfolgte analog der Literaturvorschrift von Arnhold et al. (F. E. Arnold, R. L. van Deusen, Macromolecules 1969, 2, 497-502). Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtsprozent.

Herstellung stabiler wässriger und organischer Dispersionen

Zunächst wurde eine 1 %-ige (Gewichtsprozent) BBL-Lösung in Methansulfonsäure hergestellt. Dazu wurden 100 mg des BBL in 10 g Methansulfonsäure gelöst. Außerdem wurde eine wässrige 1 %-ige Tensidlösung mit T150 realisiert. Bei T150 handelt es sich um ein grenzflächenaktives Genamin (Hoechst) aus der Reihe der Talgfettamin-Oxethylate mit 15 Molekülen Ethylenoxid je Molekül Talgfettamin. In 100 ml dieser Tensidlösung wurden dann unter Beschallung mit dem Ultraschall-Homogenisator HD 2200 (HF-Leistung 200 W; HF-Frequenz 20 kHz) mit maximaler Leistung innerhalb von 4 min mit einer Pipette langsam die BBL-Methansulfonsäurelösung eingebracht. Anschließend wurde die Lösung noch weitere 4 min beschallt. Die so erhaltene Dispersion wurde zentrifugiert (45 min; 4500 Umdrehungen/min). Das Zentrifugat wurde von der überstehenden Lösung abdekantiert und wiederholt in Wasser aufgenommen und wieder zentrifugiert. Dieses Verfahren wurde solange wiederholt, bis der pH-Wert der Waschlösungen neutral war (zirka 4 – 6 Mal). Das Zentrifugat wurde erneut in einer Wasser/Tensid-Lösung (10 ml einer 1 %-igen bzw. 0.1 %-igen Lösung von T150 in Wasser) unter Ultraschallbehandlung mit maximaler Leistung redispergiert (4 min Ultraschall). Daraus resultieren stabile Dispersionen mit Teilchengrößen im Bereich von 15 bis 100 nm.

Redispersion in Tetrahydrofuran

In diesem Fall wurde das neutral gewaschene Zentrifugat in einer Tetrahydrofuran/Tensid-Lösung (10 ml einer 0.1 %-igen Lösung von T150 in Tetrahydrofuran) unter Ultraschallbehandlung redispergiert (4 min Ultraschall, maximale Leistung). Daraus resultieren auch stabile organische Dispersionen mit Teilchengrößen im Bereich von < 100 nm.

Charakterisierung der Teilchen

Die durchschnittlichen Teilchengrößen wurden mittels Ultrazentrifuge bestimmt und durch rasterelektronische Aufnahmen bestätigt. Die rasterelektronischen Aufnahmen erfolgten mit einem Gerät des Typs JSM6330F der Firma Joel. Die Probenpräparation wurde folgendermaßen durchgeführt: Ein Objektträger wurde mit der entsprechenden

Probe durch Auftropfen beschichtet und anschließend wurde eine 4 nm dicke Schicht Platin aufgesputtert. Die so präparierte Probe wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV untersucht.

Die Ergebnisse für erfindungsgemäße Dispersionen in verschiedenen Dispersionsmedien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Durchschnittliche Teilchengrößen für Proben erfindungsgemäßer Dispersionen von Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL) in verschiedenen Dispersionsmedien (Feststoffgehalt jeweils 1%)

Probe Nr.	Dispersionsmedium	durchschnittliche Teilchengröße	siehe Figur(en)
1	0,1%-ige Tensid/Wasserlösung	25 – 50 nm	1
2	1%-ige Tensid/Wasserlösung	15 – 30 nm	2
3	0,1%-ige Tensid/THF-Lösung	25 – 50 nm	3, 4

Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors (n-type)

Aktive Ladungsträgerschichten in elektronischen Bauelementen mit Schichtdicken von 800 bis 15 nm (begrenzt durch die Partikelgröße), wie z.B. in einem organischen Feldeffekttransistor (OFET), wurden durch Tropfen oder auch Spin-coating der stabilen wässrigen Dispersionen mit Feststoffgehalten von 10 bis 0,5 % sowie Tensidgehalten von 10 bis 0,05 % und anschließendem Trocknen der Schicht realisiert.

Es wurden Feldeffekttransistoren in Bottom-Gate Struktur aufgebaut. Die verwendeten OFET-Strukturen waren wie folgt gekennzeichnet: Source-Drain (Aluminium) Abstand: 20 µm, W/L-Verhältnis: 360, Gateschichtdicke (SiO₂): 500 nm.

Die wässrige 1 %-ige tensidhaltige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 1 % an Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL)-Teilchen (Tabelle 1, Probe Nr. 2) wurde in einer Glove-Box auf eine Transistorstruktur aufgetropft und anschließend zum Entfernen des Wassers 2 Stunden bei 110°C getempert.

Die Kennlinien einer so erhaltenen OFET-Struktur mit Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL)-Teilchen sind in Figur 5 gezeigt. Diese zeigen einen deutlichen

Feldeffekt (Fig. 5) und ein Sättigungsverhalten, aus denen dann die Ladungsträgerbeweglichkeiten bestimmt wurden.

Aus dem Kennlinienfeld des OFETs mit Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL)-Teilchen wurde eine Ladungsträgermobilität von maximal $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion eines steifkettigen, konjugierten, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymers in einem wässrigen oder organischen oder wässrig-organischen Dispersionsmedium, umfassend die Stufen:
 - a) Herstellen einer Lösung des Polymers in einer starken Säure oder in einem flüssigen Gemisch, das eine Lewis-Säure enthält; und
 - b) Einbringen der in der Stufe a) hergestellten Lösung in eine wässrige Tensid-Lösung, so dass eine Dispersion des Polymers entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei nach der Stufe b) des Weiteren folgende Stufen durchgeführt werden:
 - c) Abtrennen des dispersen Polymers von der flüssigen Phase der in der Stufe b) erhaltenen Dispersion;
 - d) Waschen des abgetrennten Polymers;
 - e) Redispergieren des gewaschenen Polymers in einer wässrigen oder organischen Tensid-Lösung.
3. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei die Stufe b) und ggf. die Stufe e) unter Einwirkung von Ultraschall durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei das steifkettige, konjugierte Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen heterocyclischen Leiterpolymeren, Polychinolin, Polybenzthiazolen, Polybenzimidazolen, Polyheterodiazolen und Gemischen davon.
5. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei das steifkettige, konjugierte Polymer Poly(benzobisimidazobenzo-phenanthrolin) (BBL) ist.

6. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei die in der Stufe a) eingesetzte starke Säure Methansulfonsäure oder konzentrierte Schwefelsäure ist.
7. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei in der Stufe a) eine Lösung des Polymers in einem Nitroalkan/Lewis-Säure-Gemische hergestellt wird.
8. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei das in der Stufe b) bzw. in der Stufe e) eingesetzte Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethoxylaten, Polyethylenglykolen und Fettamin-Oxethylaten.
9. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei der Gehalt des Polymers in der in der Stufe a) hergestellten Lösung 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei der Tensidgehalt der in den Stufen (b) bzw. (e) eingesetzten Tensidlösung 0,01 bis 5 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach einem der voran stehenden Ansprüche, wobei die Größe der dispergierten Polymerteilchen in der hergestellten Dispersion im Bereich von 10 bis 800 nm liegt.
12. Dispersion eines steifkettigen, konjugierten, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymers in einem wässrigen oder organischen oder wässrig-organischen Dispersionsmedium, wobei die Größe der dispergierten Polymerteilchen im Bereich von 10 bis 800 nm liegt.
13. Dispersion nach Anspruch 12, wobei das Dispersionsmedium im Wesentlichen aus Wasser oder einer Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel besteht.
14. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 12 oder 13 zur Herstellung eines dünnen Films eines steifkettigen, konjugierten Polymers.
15. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 12 oder 13 zur Herstellung eines elektronischen Bauelements.

16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei das elektronische Bauelement ein Feldefekttransistor, eine organische Leuchtdiode oder eine photovoltaische Zelle ist.

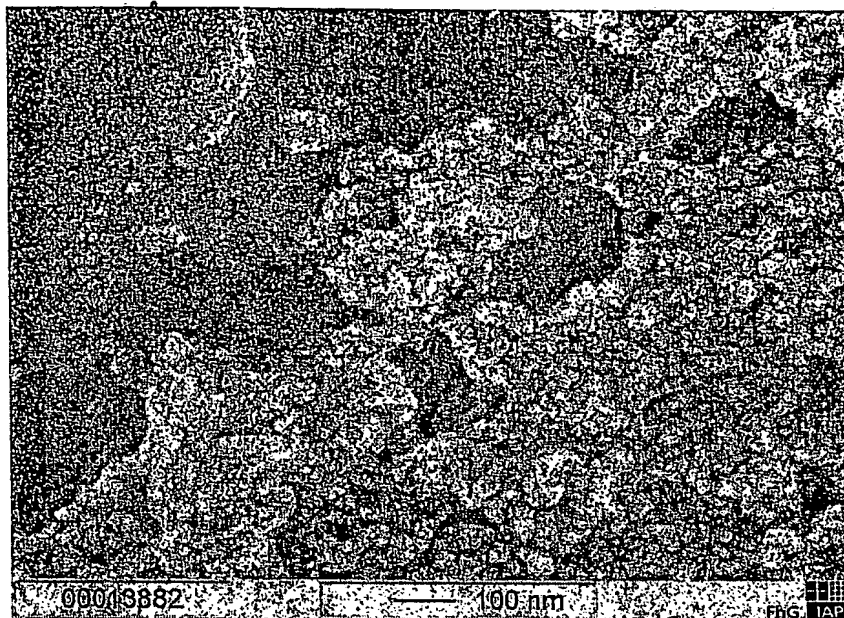


Fig. 1

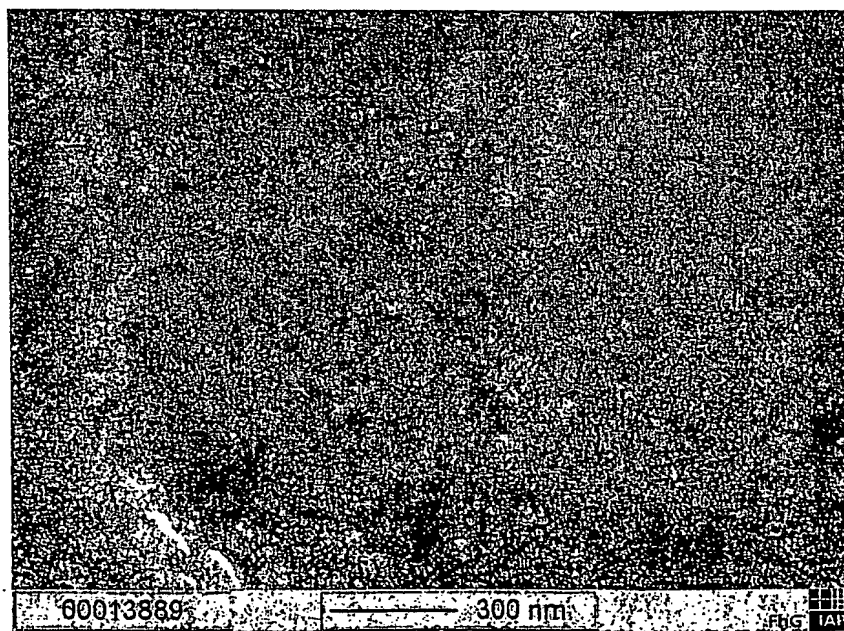


Fig. 2

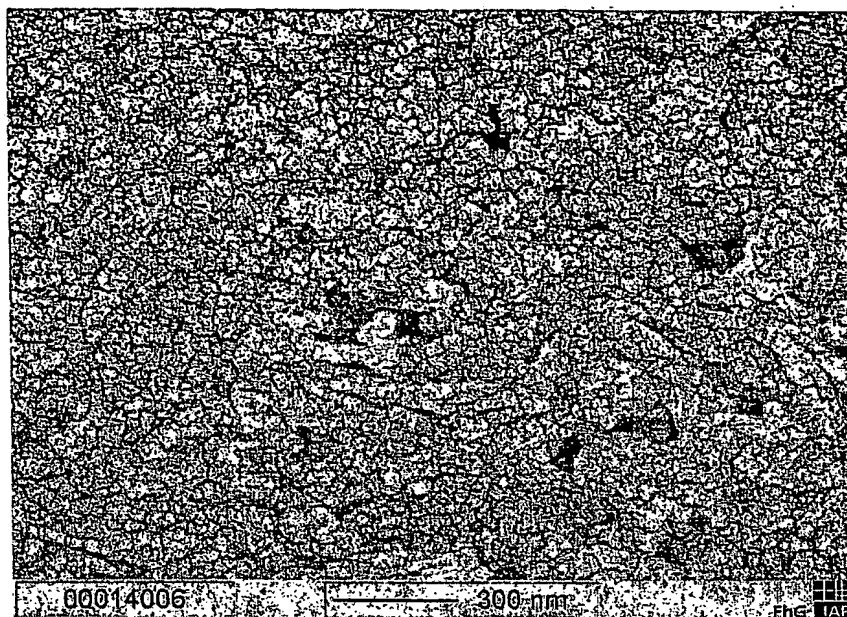


Fig. 3

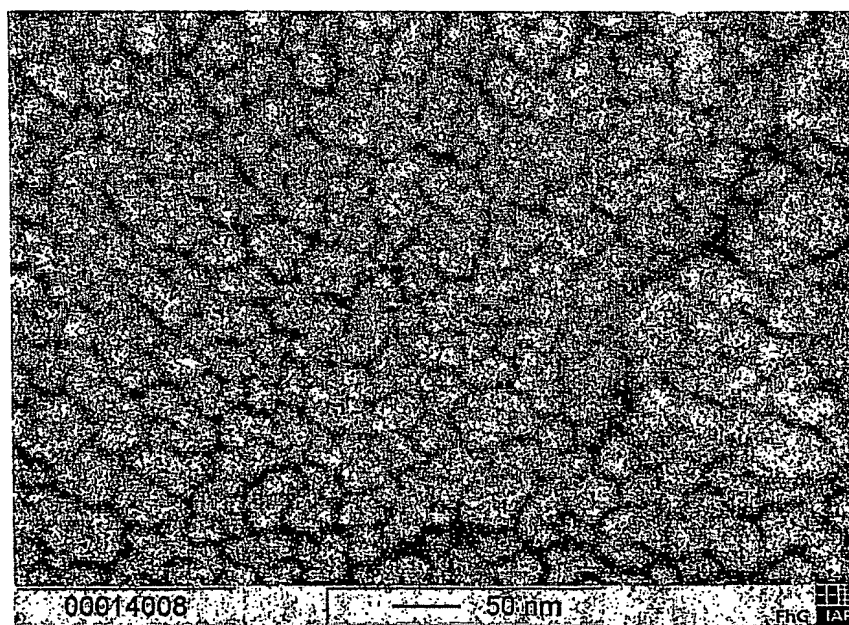


Fig. 4

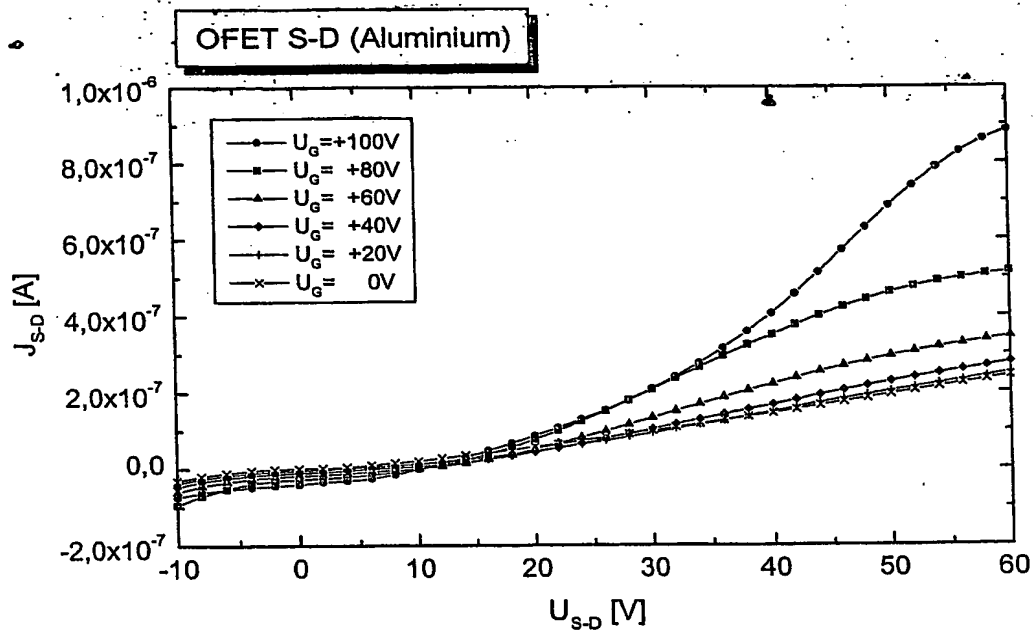


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J3/00 C08J3/07 C08L79/04 C08L79/06 C08G61/00
C08G61/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 963 616 A (JENEKHE SAMSON A) 16 October 1990 (1990-10-16) column 8, line 10 - column 10, line 32; claims 1-27	1-16
A	US 5 114 610 A (JENEKHE SAMSON A ET AL) 19 May 1992 (1992-05-19) column 7, line 45 - column 8, line 50; claims 1-33	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2004

Date of mailing of the international search report

13/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004839

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4963616	A	16-10-1990	NONE	
US 5114610	A	19-05-1992	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004839

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J3/00 C08J3/07 C08L79/04 C08L79/06 C08G61/00
C08G61/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 963 616 A (JENEKHE SAMSON A) 16. Oktober 1990 (1990-10-16) Spalte 8, Zeile 10 - Spalte 10, Zeile 32; Ansprüche 1-27	1-16
A	US 5 114 610 A (JENEKHE SAMSON A ET AL) 19. Mai 1992 (1992-05-19) Spalte 7, Zeile 45 - Spalte 8, Zeile 50; Ansprüche 1-33	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiebooms, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004839

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4963616	A	16-10-1990	KEINE	
US 5114610	A	19-05-1992	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.